

BREVATOME

3 RUE DU DOCTEUR LANCEREAUX  
75008 PARIS

DEMANDE DE : BREVET

N0 : 9913717000 DU 03/11/99

V/REF. : B 13409.3/PV BD *1279 + Cogema*

PARIS, LE 11 AOUT

2000

OBJET : NOTIFICATION D'UN RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE  
SANS REPONSE OBLIGATOIRE

A COLLER  
SUR LA  
REPONSE

REPONSE NON  
OBLIGATOIRE  
AU RAPPORT DE  
RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

J'ai l'honneur de vous adresser, en annexe, le rapport de recherche préliminaire établi conformément à l'article R.612-57 du code de la propriété intellectuelle, citant les documents qui peuvent être pris en considération pour apprécier la nouveauté et l'activité inventive de l'invention, objet de votre demande.

Selon l'article R.612-59 du code précité, vous disposez d'un délai de **3 mois** à compter de la date de réception de ce rapport de recherche préliminaire pour y répondre par écrit. Avant l'expiration de ce délai, celui-ci peut être renouvelé une fois sur votre requête.

Suivant la catégorie des documents cités, vous pouvez être tenu à une obligation de réponse (par exemple, si le rapport de recherche préliminaire mentionne des documents de catégorie **X ou Y**). Dans ce cas, un papillon **rouge** est apposé sur cette lettre et le défaut de réponse entraînera le rejet de la demande. Dans le cas contraire, ce papillon est **jaune**.

Dans tous les cas, il est de votre intérêt en élaborant votre réponse, de tenir compte de tous les documents cités.

Selon les articles R.612-58 et R.612-60 du code précité, votre réponse peut consister :

- soit en de nouvelles revendications (en 3 exemplaires). Dans ce cas, vous devez signaler les changements apportés aux revendications initiales. Vous pouvez y joindre des observations qui mettent en évidence les caractéristiques techniques de ces nouvelles revendications qui échappent à l'opposabilité des antériorités citées.

- soit seulement en des observations qui ont alors pour objet de discuter l'opposabilité des antériorités citées.

Veuillez agréer l'expression de ma considération distinguée.

Pour le Directeur général de l'Institut national  
de la propriété industrielle

Le Chef du département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## REQUETE PCT

Projet (NON destiné à la présentation) imprimé le 23.11.2000 02:45:23 PM

0	Réservé à l' office récepteur	
0-1	Demande internationale No.	
0-2	Date du dépôt international	
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	
0-4	Formulaire - PCT/RO/101 Requête PCT	
0-4-1	Préparé avec	PCT-EASY Version 2.90 (mis à jour 10.05.2000)
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	B13409.3 PV
I	Titre de l'invention	DISPOSITIF D'ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE D'EMISSION OPTIQUE SUR PLASMA PRODUIT PAR LASER
II	Déposant	Déposant seulement
II-1	Cette personne est :	Tous les Etats désignés sauf US
II-2	Déposant pour	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
II-4	Nom	31-33, rue de la Fédération
II-5	Adresse:	F-75752 PARIS 15ème France
II-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
II-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
II-8	No. de téléphone	01 69 08 82 93
II-9	No de télécopieur:	01 69 08 82 92
III-1	Déposant et/ou inventeur	Déposant seulement
III-1-1	Cette personne est :	Tous les Etats désignés sauf US
III-1-2	Déposant pour	COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES
III-1-4	Nom	2, rue Paul Dautier
III-1-5	Adresse:	F-78140 VELIZY-VILLACOUBLAY France
III-1-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-1-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
III-1-8	No. de téléphone	01 39 26 30 00
III-1-9	No de télécopieur:	01 39 26 27 00

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 02.11.2000 01:58:43 PM

III-2	Dép sant et/ou inventeur	Déposant et inventeur
III-2-1	Cette personne est :	US seulement
III-2-2	Déposant pour	LACOUR, Jean-Luc
III-2-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	Résidence le Clos d'Alençon,
III-2-5	Adresse:	Bât. D6
		35 avenue du Général de Gaulle
		F-91140 VILLEBON SUR YVETTE
		France
III-2-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-2-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
III-3	Déposant et/ou inventeur	Déposant et inventeur
III-3-1	Cette personne est :	US seulement
III-3-2	Déposant pour	WAGNER, Jean-François
III-3-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	49 rue Jean-Baptiste Lecouteux
III-3-5	Adresse:	F-93700 DRANCY
		France
III-3-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-3-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
III-4	Déposant et/ou inventeur	Déposant et inventeur
III-4-1	Cette personne est :	US seulement
III-4-2	Déposant pour	DETALLE, Vincent
III-4-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	99 rue du Point du Jour
III-4-5	Adresse:	Bât. B
		F-92100 BOULOGNE BILLANCOURT
		France
III-4-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-4-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR
III-5	Déposant et/ou inventeur	Déposant et inventeur
III-5-1	Cette personne est :	US seulement
III-5-2	Déposant pour	MAUCHIEN, Patrick
III-5-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	111 rue Marceau
III-5-5	Adresse:	F-91120 PALAISEAU
		France
III-5-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-5-7	Résidence (nom de l'Etat)	FR

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 02.11.2000 01:58:43 PM

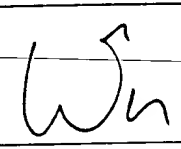
IV-1	Mandataire ; Représentant commun ou adresse pour la correspondance. La personne nommée ci-dessous est/ a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	mandataire
IV-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	LEHU, Jean
IV-1-2	Adresse:	c/o BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux F-75008 PARIS France
IV-1-3	No. de téléphone	01 53 83 94 00
IV-1-4	No de télécopieur:	01 45 63 83 33
IV-1-5	Courrier électronique:	brevets.patents@spi-brevatome-groupe.fr
V	Désignation d'Etats	
V-1	Brevet régional (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
V-2	Brevet national (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	CA JP RU US
V-5	Déclaration concernant les désignations de précaution Outre les désignations faites sous les rubriques V-1, V-2 et V-3, le déposant fait aussi, conformément à la règle 4.9.b), toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation(s) indiquée(s) dans la rubrique V-6 ci-dessous. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité sera considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai.	
V-6	Exclusion(s) des désignations de précaution	NEANT
VI-1	Revendication de priorité d'une demande nationale antérieure	
VI-1-1	Date du dépôt	03 novembre 1999 (03.11.1999)
VI-1-2	Numéro	99 13717
VI-1-3	Pays	FR
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 02.11.2000 01:58:43 PM

VII-2	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche		
VII-2-1	Date	20 juillet 2000 (20.07.2000)	
VII-2-2	Numéro	FA 592521	
VII-2-3	Pays (ou office régional)	EP	
VIII	Bordereau	Nombre de feuilles	Dossier(s) électronique(s) joint(s)
VIII-1	Requête	5	-
VIII-2	Description	24	-
VIII-3	Revendications	3	-
VIII-4	Abrégé	1	abr-b13409pv.txt
VIII-5	Dessins	2	-
VIII-7	TOTAL	35	
	Eléments joints	Document(s) papier joint(s)	Dossier(s) électronique(s) joint(s)
VIII-8	Feuille de calcul des taxes	✓	-
VIII-9	Pouvoir distinct signé	✓	-
VIII-10	Copie du pouvoir général	référence n° PG07085	-
VIII-12	Document(s) de priorité	Elément(s) VI-1	-
VIII-16	Disquette PCT-EASY	-	disquette
VIII-17	Autre (préciser) :	LISTE DES MANDATAIRES BREVATOME	-
VIII-18	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé	1	
VIII-19	Langue de dépôt de la demande internationale	français	
IX-1	Signature du déposant ou du mandataire		
IX-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)		

## RESERVE A L'OFFICE RECEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	
10-2	Dessins:	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale:	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## REQUETE PCT

Original (pourPRESENTATION) - imprimé le 02.11.2000 01:58:43 PM

10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	
------	--	--

## RESERVE AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	---	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)**

Original (pour PRÉSENTATION) - imprimé le 02.11.2000 01:58:43 PM

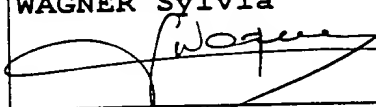
(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

0	Réservé à l'office récepteur		
0-1	Demande internationale No.		
0-2	Timbre à date de l'office récepteur		
0-4	Formulaire - PCT/RO/101 (Annexe)		
0-4-1	Feuille de calcul des taxes PCT Préparé avec	PCT-EASY Version 2.90 (mis à jour 10.05.2000)	
0-9	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	B13409.3 PV	
2	Déposant	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, et al.	
12	Calcul des taxes prescrites	Montant total des taxes/multiplicateur	Montant total (FRF)
12-1	Taxe de transmission T	⇒	400
12-2	Taxe de recherche S	⇒	6 198.79
12-3	Taxe internationale Taxe de base (30 premières feuilles) b1	2 682.86	
12-4	Feuilles suivantes	5	
12-5	Montant additionnel (X)	59.04	
12-6	Montant total additionnel b2	295.2	
12-7	b1 + b2 = B	2 978.06	
12-8	Taxes de désignation Nombre de désignations indiquées dans la demande internationale	5	
12-9	Number of designation fees payable (maximum 8)	5	
12-10	Montant de la taxe de désignation (X)	577.24	
12-11	Montant total des taxes de désignation D	2 886.2	
12-12	Réduction de taxe PCT-EASY R	-826.51	
12-13	Montant total de la taxe internationale (B+D-R) I	⇒	5 037.75
12-17	TOTAL DES TAXES DUES (T+S+I+P)	⇒	11 636.54
12-19	Mode de paiement	autorisation de débiter un compte de dépôt	
12-20	Instructions concernant le compte de dépôt L'office récepteur:	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)	
12-20-1	est autorisé à débiter mon compte de dépôt du total des taxes indiqué ci-dessus	✓	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)**

Original (pour PRÉSENTATION) - imprimé le 02.11.2000 01:58:43 PM

12-20-2	est autorisé à débiter mon compte de dépôt de tout montant manquant, ou à le créditer de tout excédent, dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-21	Compte de dépôt No.	024
12-22	Date	02 novembre 2000 (02.11.2000)
12-23	Nom et signature	WAGNER Sylvia 

**MESSAGES DE VALIDATION ET REMARQUES**

13-2-2	Messages de validation Etats	Vert? Il est possible d'effectuer davantage de désignations. Les Etats suivants n'ont pas été désignés: AP: ( GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW); EA: ( AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); OA: ( BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG); AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CH, LI, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW. Prière de vérifier.
13-2-8	Messages de validation Paiement	Vert? Prière de vérifier que vous avez bien un compte de dépôt auprès de l'office récepteur.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA  
COMMUNICATION DE LA DEMANDE  
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

LEHU, Jean

Brevatome

3, rue du Docteur Lancereaux

F-75008 Paris

FRANCE

BREVATOME

18 MAI 2001

3, rue du Docteur Lancereaux  
75008 PARIS

Date d'expédition (jour/mois/année)

10 mai 2001 (10.05.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

B13409.3 PV

## AVIS IMPORTANT

Demande internationale no

PCT/FR00/03056

Date du dépôt international (jour/mois/année)

02 novembre 2000 (02.11.00)

Date de priorité (jour/mois/année)

03 novembre 1999 (03.11.99)

Déposant

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

CA,EP,JP,RU

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 10 mai 2001 (10.05.01) sous le numéro WO 01/33202

## RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

## RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des C lombettes  
1211 G n`v 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de téléphone (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT/FR00/03056

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

## NOTIFICATION RELATIVE A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Destinataire:

LEHU, Jean  
Brevatome  
3, rue du Docteur Lancereaux  
F-75008 Paris  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 06 décembre 2000 (06.12.00)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13409.3 PV	
Demande internationale no PCT/FR00/03056	Date du dépôt international (jour/mois/année) 02 novembre 2000 (02.11.00)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 03 novembre 1999 (03.11.99)
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc	

- La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
- Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
- Un **astérisque(\*)** figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
- Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
03 nove 1999 (03.11.99)	99/13717	FR	30 nove 2000 (30.11.00)

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Clémentines 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé:  Fiona DOHERTY  no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
10 mai 2001 (10.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/33202 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: G01N 21/71

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/03056

(22) Date de dépôt international:  
2 novembre 2000 (02.11.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/13717 3 novembre 1999 (03.11.1999) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US): COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];

31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).  
COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NU-  
CLEAIRES [FR/FR]; 2, rue Paul Dautier, F-78140  
Velizy-Villacoublay (FR).

(72) Inventeurs; et

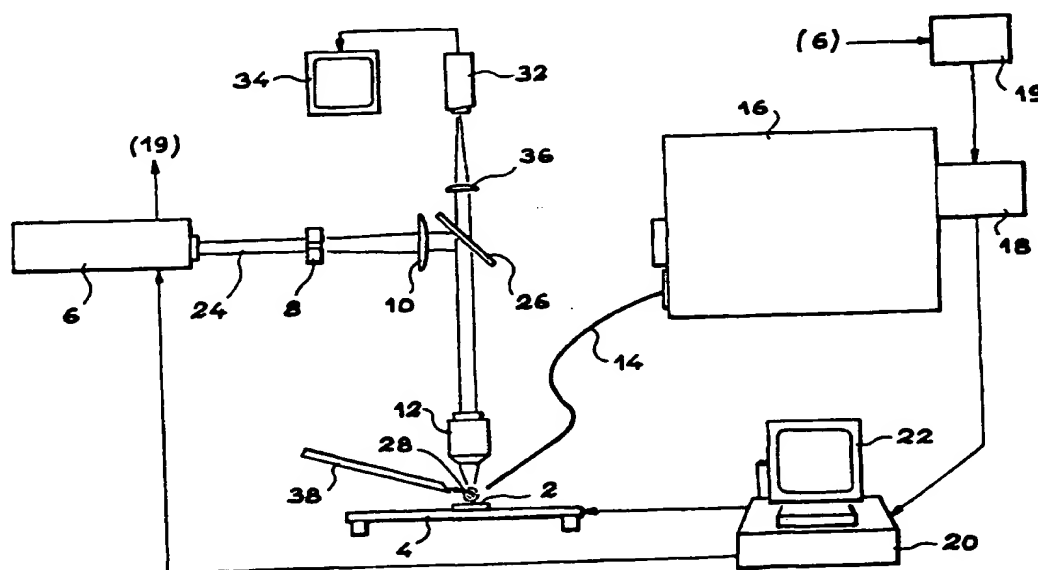
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): LACOUR,  
Jean-Luc [FR/FR]; Résidence le Clos d'Alençon, Bât.  
D6, 35, avenue du Général de Gaulle, F-91140 Villebon  
sur Yvette (FR). WAGNER, Jean-François [FR/FR]; 49,  
rue Jean-Baptiste Lecouteux, F-93700 Drancy (FR). DE-  
TALLE, Vincent [FR/FR]; 99, rue du Point du Jour, Bât.  
B, F-92100 Boulogne Billancourt (FR). MAUCHIEN,  
Patrick [FR/FR]; 111, rue Marceau, F-91120 Palaiseau  
(FR).

(74) Mandataire: LEHU, Jean; Brevatome, 3, rue du Docteur  
Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ELEMENTARY ANALYSIS DEVICE BY OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY ON PLASMA PRODUCED BY  
A LASER

(54) Titre: DISPOSITIF D'ANALYSE ELEMENTAIRE PAR SPECTROMETRIE D'EMISSION OPTIQUE SUR PLASMA  
PRODUIT PAR LASER



(57) Abstract: The invention concerns an elementary analysis device by optical emission spectrometry on plasma produced by laser, comprising a pulsed laser source (6), means (8, 10, 12) focusing the light from said source onto an object to be analysed (2), to produce plasma on the surface of the object, means (16, 18) for analysing a spectrum of the plasma radiation, means (20) for determining, from said analysis, the elementary composition of the object, and optional means (4) for moving the object. The invention is useful in particular for controlling radioactive materials.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/33202 A1



(81) États désignés (*national*): CA, JP, RU, US.

(84) États désignés (*régional*): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**Publiée:**

— Avec rapport de recherche internationale.

(57) Abrégé: Dispositif d'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique sur plasma produit par laser. Ce dispositif comprend une source laser pulsée (6), des moyens (8, 10, 12) de focalisation de la lumière de cette source sur un objet à analyser (2), pour produire un plasma sur la surface de l'objet, des moyens (16, 18) d'analyse d'un spectre du rayonnement du plasma, des moyens (20) de détermination, à partir de cette analyse, de la composition élémentaire de l'objet, et d'éventuels moyens (4) de déplacement de l'objet. L'invention s'applique notamment au contrôle de matériaux radioactifs.

**DISPOSITIF D'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE PAR SPECTROMÉTRIE  
D'ÉMISSION OPTIQUE SUR PLASMA PRODUIT PAR LASER**

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

5                   La présente invention concerne un dispositif d'analyse élémentaire par SEOPPL, c'est-à-dire par spectrométrie d'émission optique sur plasma produit par laser, technique qui se pratique en atmosphère naturelle.

10                   Elle s'applique notamment au contrôle et à la caractérisation in situ d'échantillons de pièces à analyser.

                  Elle trouve en particulier une application dans le domaine de l'industrie nucléaire, pour le  
15   contrôle de matériaux radioactifs.

                  L'invention s'applique tout particulièrement à la cartographie de pastilles du combustible appelé MOX (pour "Mixed Oxide").

**ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE**

20                   On connaît déjà un procédé d'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique sur plasma produit par laser en présence d'argon par le document suivant auquel on se reportera :

                  [1] EP 0654663A (invention de N. Andre, P. Mauchien et  
25   A. Semerok) - voir aussi FR 2712697A et US 5583634.

La technique divulguée par ce document ne permet pas de contrôler les pastilles de combustible MOX avec une résolution suffisante et avec des cadences suffisamment élevées.

5           On rappelle que le combustible MOX utilisé dans les réacteurs nucléaires, sous forme de pastilles MOX frittées, contient un mélange d'oxydes de plutonium ( $\text{PuO}_2$ ) et d'uranium ( $\text{UO}_2$ ).

10           Le contrôle de la fabrication de ces pastilles est une étape essentielle pour vérifier les spécifications nécessaires à leur utilisation, en particulier celles qui sont relatives à l'homogénéité du mélange  $\text{PuO}_2/\text{UO}_2$ .

15           Il est nécessaire de disposer d'une technique de contrôle permettant la mesure de la distribution de la concentration de l'uranium et du plutonium dans les pastilles et répondant au cahier des charges du procédé de fabrication dont les points essentiels sont donnés ci-après.

20           ♦ Cette technique doit pouvoir décrire quantitativement des objets dont le diamètre moyen vaut 10  $\mu\text{m}$ . Or, afin de décrire de façon précise un objet de diamètre donné, on peut montrer qu'il est nécessaire de disposer d'une « sonde » de résolution spatiale 3 fois  
25 inférieure. Ceci entraîne, dans le cas d'une application aux pastilles MOX, que la taille du point de mesure doit avoir un diamètre d'environ 3  $\mu\text{m}$ .

30           ♦ Les éléments chimiques qui doivent être mesurés quantitativement à cette échelle sont l'uranium et le plutonium.



♦ La technique doit permettre la réalisation de cartographies en deux dimensions de pastilles de natures différentes : d'une part les pastilles crues (avant passage dans un four), qui sont  
5 fragiles et poreuses, et d'autre part les pastilles frittées (après passage dans le four). Les contraintes des mesures sur ces deux genres d'échantillons sont très différentes.

♦ La préparation des pastilles à analyser  
10 doit être minime de façon à être compatible avec un suivi « en ligne » d'un procédé de fabrication industriel. Les mesures doivent pouvoir être effectuées de façon déportée pour éviter la contamination de l'appareillage de mesure.

♦ Le nombre de pastilles à contrôler pour  
15 une campagne s'effectuant sur une journée doit être de plusieurs unités pour satisfaire les besoins de contrôle, la surface minimale d'examen étant environ égale à 1 mm<sup>2</sup> par pastille.

En outre il est souhaitable que la  
20 technique employée ne génère pas d'effluents liquides radioactifs, que la partie nucléarisée de cette technique soit minime de façon à limiter les interventions en zone contrôlée et que l'appareillage  
25 de mesure permette l'analyse d'échantillons radioactifs sans nécessiter de préparation particulière.

On connaît trois techniques principales permettant de contrôler l'homogénéité des pastilles  
MOX.

30 Les deux premières permettent de former l'image de la surface d'une telle pastille. Il s'agit

de l'autoradiographie alpha, qui consiste à mesurer l'émission de particules alpha par cette pastille, et de l'attaque métallographique qui est un examen microscopique d'une section de la pastille ayant subi  
5 un traitement acide (qui conduit à une attaque différenciée entre  $\text{PuO}_2$  et  $\text{UO}_2$ ).

La troisième permet de faire une microanalyse quantitative de surface et utilise une microsonde électronique pour analyser l'émission de  
10 rayonnement X induite par un bombardement électronique de la pastille.

L'autoradiographie alpha ne permet d'obtenir qu'une image qualitative des éléments émetteurs de particules alpha. Cette technique détecte  
15 ainsi, sans discrimination, l'ensemble des émetteurs alpha comme par exemple le plutonium et l'américium.

La résolution de cette technique est de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$ , valeur insuffisante vis-à-vis des performances requises (quelques micromètres).

20 Ainsi l'autoradiographie alpha ne répond-elle que très partiellement au cahier des charges du contrôle des pastilles de combustible MOX.

L'analyse par microsonde électronique est la technique de référence pour valider le procédé de  
25 fabrication des pastilles frittées d'oxydes mixtes de plutonium et d'uranium. Les limitations essentielles de cette technique sont les suivantes :

□ la préparation spécifique des échantillons à analyser, qui nécessite plusieurs heures  
30 de traitement,

□ la durée élevée de la mesure en analyse quantitative, une cartographie de  $1000\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$  avec une résolution de  $3\text{ }\mu\text{m}$  nécessitant une analyse pendant plusieurs dizaines d'heures,

5 □ l'impossibilité de réaliser des mesures de distribution de concentration dans les pastilles crues, la forte porosité de telles pastilles rendant la mesure par microsonde longue et difficile.

La microsonde électronique n'est donc pas  
10 adaptée au contrôle « en ligne » de la fabrication des pastilles MOX.

L'attaque métallographique, quant à elle, est relativement longue à mettre en œuvre. De plus, elle engendre des effluents radioactifs dans le cas  
15 d'une analyse de matériaux radioactifs tels que des pastilles de combustible MOX.

La plupart des techniques de contrôle de surfaces utilisent des faisceaux de particules chargées qui rendent difficile l'analyse d'isolants et  
20 d'échantillons peu conducteurs tels que les pastilles MOX. Ces techniques sont mises en œuvre sous vide et ne permettent pas d'isoler le système de détection qui, lors de mesures d'échantillons radioactifs, risque d'être contaminé et doit être blindé pour ne pas être  
25 affecté par les rayonnements.

Les méthodes optiques, en particulier la SEOPPL, sont mieux adaptées à l'analyse de tels matériaux. En particulier, l'interaction d'un faisceau laser avec un matériau est peu dépendante de la nature  
30 de ce matériau. De plus, cette interaction s'effectue à la pression atmosphérique et peut avoir lieu

directement dans une boîte à gants. L'information optique résultant de cette interaction peut être collectée par une fibre optique et analysée de façon déportée à l'aide d'un appareillage placé en dehors des  
5 moyens de confinement radioactif. Cela permet d'éviter les problèmes de contamination et de faciliter la maintenance.

Une technique d'analyse élémentaire d'échantillons solides par SEOPPL est également connue  
10 par le document suivant auquel on se reportera :

[2] Measurement and Testing, contrat MAT1-CT-93-0029, Study of emission spectroscopy on laser produced plasma for localised multielemental analysis in solids with imaging, Novembre 1993 - Avril 1996,  
15 Rapport final, Coordinateur du projet : C.E.A. - Saclay DCC/DPE (France).

Selon la technique connue par ce document [2], un faisceau laser est focalisé par une lentille sur un diaphragme puis dirigé sur un objectif de type  
20 Cassegrain (objectif réflectif), dont la résolution optique est de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ . La focalisation du faisceau laser sur le diaphragme conduit à une image à la surface de l'échantillon qui est la combinaison de celles du laser et du diaphragme. Cela ne permet pas de  
25 réaliser l'imagerie en-dessous de 6  $\mu\text{m}$  à 8  $\mu\text{m}$ .

Un tel montage demande en outre un positionnement extrêmement précis des optiques pour réaliser les performances les meilleures et nécessite de fréquentes reprises du réglage.

30 De plus, l'objectif Cassegrain possède un miroir central qui génère une zone d'ombre centrale qui

provoque une perte sensible de l'énergie laser et limite ainsi l'énergie déposée ou réduit l'ouverture utilisée pour le laser si l'on travaille hors axe (« off axis »). En outre le miroir central génère aussi  
5 de la diffraction. Ces derniers points se traduisent par une perte de résolution.

La technique connue par le document [2] limite de façon rédhibitoire les performances en termes de résolution spatiale. Elle ne permet pas d'obtenir  
10 une résolution spatiale suffisante pour pouvoir être appliquée à la cartographie de pastilles du combustible MOX.

#### EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention a pour but de  
15 remédier aux inconvénients précédents et plus généralement de proposer un dispositif d'analyse élémentaire par SEOPPL susceptible d'avoir une haute résolution spatiale et de permettre une cadence de mesure élevée tout en dégradant au minimum l'état de  
20 surface de l'objet analysé.

Elle a pour objet un dispositif d'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique sur plasma produit par laser, ce dispositif étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- 25 - une source laser pulsée,
- un diaphragme apte à sélectionner une partie du faisceau laser émis par la source, et éventuellement à délimiter la forme de l'impact du faisceau laser

sur un objet à analyser, ce faisceau laser n'étant pas focalisé dans le plan du diaphragme,

- des premiers moyens optiques aptes à projeter à l'infini l'image du diaphragme,
- 5 - des deuxièmes moyens optiques aptes à recevoir l'image du diaphragme projetée à l'infini par les premiers moyens optiques et à la focaliser sur l'objet à analyser de façon à produire un plasma sur la surface de cet objet, l'ensemble formé par le
- 10 diaphragme et les premiers et deuxièmes moyens optiques satisfaisant en outre aux conditions suivantes :
  - l'image du diaphragme focalisée sur l'objet atteint la dimension voulue sur cet objet
  - 15 (cette dimension correspondant à la résolution spatiale recherchée et étant par exemple de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ )
  - le point focal du faisceau laser, après traversée du diaphragme et des premiers et
  - 20 deuxièmes moyens optiques, est en dehors du plan image du diaphragme,
  - des moyens d'analyse d'un spectre du rayonnement lumineux émis par le plasma, et
  - des moyens de détermination, à partir de cette
  - 25 analyse de spectre, de la composition élémentaire de l'objet.

La formation de l'image du diaphragme est entièrement régie par l'Optique géométrique.

Si l'on fait abstraction de l'énergie  
30 apportée par le faisceau laser, on constate que le diaphragme est un objet réel placé devant une optique,

préférentiellement constituée de manière réfractive par une ou plusieurs lentilles.

Cette optique peut donc être conçue de manière à projeter à l'infini l'image du diaphragme.

5           En revanche, le faisceau de lumière laser, qui ne se focalise pas dans le plan du diaphragme, ne sortira pas de cette optique en étant parfaitement parallèle.

10           En conséquence, après avoir traversé les deuxièmes moyens optiques, ce faisceau ne se focalisera pas dans le plan de l'image du diaphragme.

On peut ainsi dire que le montage optique utilisé évite de faire coïncider le plan image du diaphragme et le point focal du laser, ce qui permet de  
15 maîtriser la taille d'interaction (résolution d'analyse).

L'invention permet à la source laser de coopérer avec le diaphragme et les premiers et deuxièmes moyens optiques pour créer, sur l'objet, en  
20 une seule impulsion laser, un impact avec une puissance surfacique supérieure à  $1 \text{ GW/cm}^2$ , cette puissance surfacique étant de préférence environ égale ou supérieure à  $10 \text{ GW/cm}^2$ .

Selon un mode de réalisation préféré de  
25 l'invention, les deuxièmes moyens optiques ont une ouverture numérique environ égale ou supérieure à 0,1.

La taille de l'impact du faisceau laser sur l'objet peut être supérieure ou égale à  $1 \mu\text{m}$ .

De préférence elle vaut environ  $3 \mu\text{m}$  pour  
30 l'application aux pastilles MOX.

Toutefois, dans d'autres applications, cette taille peut aller de 1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ .

De préférence, la fréquence de déplacement de l'objet, entre deux impulsions laser de la source,  
5 est supérieure ou égale à 15 Hz, de façon à réduire le temps d'analyse en assurant la synchronisation des tirs laser à la même cadence.

Une fréquence de déplacement inférieure peut être utilisée.

10 Une platine assurant le déplacement continu ou pas à pas de l'objet peut être employée. Dans le cas d'un déplacement continu de la platine, le pas (« pitch ») de l'analyse est proportionnel à la vitesse de déplacement de la platine et inversement  
15 proportionnel à la fréquence de répétition des tirs lasers.

Selon un mode de réalisation préféré du dispositif objet de l'invention, la source est apte à émettre une lumière ultraviolette.

20 De préférence, la variation relative d'énergie d'une impulsion laser à une autre n'excède pas 5%.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention :

- 25 - le diaphragme comporte une ouverture circulaire apte à sélectionner la partie centrale du faisceau laser issu de la source laser,  
- les premiers moyens optiques sont des moyens optiques réfractifs comprenant par exemple une  
30 lentille composée, et



- les deuxièmes moyens optiques sont des moyens optiques réfractifs comprenant un objectif de microscope.

De préférence, les premiers et deuxièmes  
5 moyens optiques sont traités anti-reflet à la longueur d'onde de la lumière émise par la source laser.

Selon un mode de réalisation préféré du dispositif objet de l'invention, ce dispositif comprend en outre des moyens de soufflage d'un jet de gaz,  
10 susceptible d'augmenter l'émission optique du plasma (par exemple un jet d'argon), sur l'objet.

De préférence, le dispositif comprend en outre :

- des moyens d'observation de l'objet, permettant de  
15 disposer l'objet dans le plan image du diaphragme et
- un miroir réfléchissant à la longueur d'onde de la source laser et transparent aux autres longueurs d'onde, ce miroir étant disposé sur le trajet de la  
20 lumière entre les premiers et deuxièmes moyens optiques, et prévu pour réfléchir vers ces deuxièmes moyens optiques la quasi-totalité du faisceau laser et transmettre aux moyens d'observation une image de l'objet.

#### BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

25 La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif, en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un mode de réalisation particulier du dispositif de SEOPPL objet de l'invention et
- 5   ▪ la figure 2 illustre schématiquement une installation d'analyse de pastilles de combustible MOX, utilisant le dispositif de la figure 1.

#### EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Comme on l'a vu, l'invention est un  
10 dispositif de spectroscopie d'émission optique sur plasma produit par laser (SEOPPL) qui est tout particulièrement utilisable pour le contrôle des pastilles de combustible MOX.

Pour effectuer une microanalyse par  
15 spectroscopie d'émission optique sur plasma produit par laser, on concentre, à la surface d'un échantillon à caractériser, un faisceau laser pulsé qui atteint une forte irradiance une fois focalisé sur l'échantillon de manière à produire un plasma constitué des éléments  
20 présents dans les premiers micromètres de la surface de l'échantillon.

Ce plasma émet un rayonnement lumineux et l'analyse des raies atomiques et ioniques de ce rayonnement permet de connaître les concentrations  
25 respectives des différents éléments constitutifs de la surface de l'échantillon.

En déplaçant ce dernier, on accède à la distribution des concentrations de ces éléments, ce qui permet d'établir des cartographies élémentaires.

L'adaptation de cette technique à la mesure rapide de la répartition de la concentration des éléments dans les pastilles MOX avec une résolution de 3  $\mu\text{m}$ , conduit à n'utiliser, conformément à l'invention, qu'une seule impulsion laser par impact.

Cette caractéristique de l'invention va à l'encontre des choix habituellement rencontrés qui privilégient de faire la moyenne de plusieurs impulsions laser par impact.

L'avantage de cette procédure est de réduire le temps de l'analyse et de mieux maîtriser la profondeur et le diamètre des cratères d'ablation sur une pastille.

De plus, pour obtenir des mesures représentatives, la puissance surfacique « déposée » sur la pastille est supérieure à 10  $\text{GW}/\text{cm}^2$ . De telles valeurs permettent d'obtenir des cratères d'ablation de quelques micromètres de profondeur seulement qui ne dégradent pas significativement l'état de surface de l'objet.

Ces valeurs permettent aussi d'effectuer la mesure sur un objet dont les irrégularités de surface sont du même ordre de grandeur que la résolution spatiale demandée.

Les moyens utilisés pour réaliser les mesures sont choisis pour être adaptés aux puissances laser mises en œuvre et pour obtenir des tailles d'impacts (diamètre des cratères d'ablation ou résolution latérale) d'environ 3 micromètres.

Les moyens de déplacement de la pastille sont choisis pour obtenir une fréquence d'acquisition

de spectres qui soit égale ou supérieure à 15 Hz en vue d'améliorer la vitesse d'analyse.

Ces caractéristiques confèrent à la spectroscopie d'émission optique sur plasma produit par laser un atout indéniable vis-à-vis des autres techniques précitées et permettent de répondre à l'objectif.

La figure 1 est une vue schématique d'un exemple de dispositif de spectroscopie d'émission optique sur plasma produit par laser conforme à l'invention et adapté à la microanalyse de pastilles MOX.

Comme on l'a vu, les échantillons à analyser sont de natures différentes. L'un (le composé cru) est fragile alors que le second (le composé fritté) est un matériau dense, difficile à ablater. Le dispositif de la figure 1 est justement conçu de façon à réaliser correctement l'ablation des échantillons frittés et des pastilles crues.

Ce dispositif est destiné à l'analyse de pastilles MOX telles que la pastille 2 et comprend une platine 4 sur laquelle est disposée la pastille. Il s'agit d'une platine de micro-déplacement selon deux directions perpendiculaires X et Y.

Le dispositif comprend aussi un laser pulsé 6, un diaphragme 8, une optique convergente 10, un objectif de focalisation 12, une fibre optique 14, un spectromètre 16 muni d'un système de détection 18 et un ordinateur 20 muni d'un écran d'affichage 22.

On va revenir sur tous ces composants dans ce qui suit.

Le choix de la longueur d'onde du laser utilisé 6 est imposé par la nature des matériaux à analyser. Il s'agit d'un laser qui émet dans l'ultraviolet pour obtenir le meilleur couplage laser-matière pour l'ablation de matériaux.

Dans l'exemple considéré, le laser 6 est de type solide Nd-YAG quadruplé en fréquence, apte à émettre des impulsions lasers dont la durée vaut quelques nanosecondes. Sa longueur d'onde vaut 266 nm. Il permet, à cette longueur d'onde, de « déposer » des puissances surfaciques supérieures à 10 GW/cm<sup>2</sup>.

Le choix d'un fonctionnement en « mono tir » (c'est-à-dire de créer chaque impact avec une seule impulsion laser) nécessite d'avoir une énergie très stable d'une impulsion à l'autre (variation relative d'énergie ne dépassant pas 5%).

Ce besoin conduit à choisir un laser compact, de faible énergie (environ 2 mJ à 266 nm), fournissant une telle énergie très stable.

L'énergie déposée sur la cible est inférieure à quelques centaines de microjoules à cause du filtrage spatial.

Cette énergie, focalisée sur des surfaces de quelques  $\mu\text{m}^2$ , permet d'atteindre les irradiances (puissances surfaciques) suffisantes pour l'ablation d'une pastille MOX frittée.

De plus, la compacité du laser facilite son intégration dans un environnement industriel.

Sa capacité à fonctionner avec une fréquence égale ou supérieure à 15 Hz, de façon stable et reproductible, permet de réaliser l'acquisition de

cartographies à la cadence nécessaire au contrôle du procédé de fabrication des pastilles MOX.

Le faisceau 24, émis par le laser 6, est filtré spatialement par le diaphragme 8 : l'ouverture  
5 de ce diaphragme a une taille inférieure à celle du faisceau 24 et apte à sélectionner la partie centrale de ce faisceau 24. En cas de besoin, le diamètre du faisceau peut être adapté à l'aide d'un montage optique de type télescope.

10 On précise que ce faisceau n'est pas focalisé dans le plan du diaphragme.

L'optique convergente 10 est par exemple une lentille composée convergente qui projette à l'infini l'image du diaphragme 8.

15 Le faisceau laser ainsi obtenu est ensuite dirigé par un miroir diélectrique 26 sur l'objectif de focalisation 12 prévu pour la focalisation de ce faisceau laser sur la pastille 2.

Il s'agit d'un objectif de microscope  
20 réfractif, assemblé sans colle, traité anti-reflet pour la longueur d'onde d'émission du laser 6 (266 nm dans l'exemple considéré) et capable de supporter le flux lumineux issu du laser 6 sans dommage.

On précise que l'objectif 12 reçoit l'image  
25 du diaphragme 8 projetée à l'infini par l'optique 10 et focalise cette image sur la pastille 2.

De plus, l'ensemble formé par le diaphragme, l'optique 10 et l'objectif 12 satisfait aux conditions suivantes :

30 - l'image du diaphragme focalisée sur la pastille atteint la dimension souhaitée sur cette pastille et

- le point focal du faisceau laser, après traversée du diaphragme, de l'optique 10 et de l'objectif 12, est en dehors du plan image du diaphragme.

Cet objectif 12 possède en outre une  
5 ouverture numérique importante, supérieure ou égale à 0,1. Ce choix évite l'interaction du faisceau laser avec le plasma 28 généré lors de l'ablation laser.

Ce phénomène d'interaction provoque des fluctuations dans la production du plasma et diminue  
10 les performances de reproductibilité, ce qui est préjudiciable à la réalisation de cartographies quantitatives.

De plus, cet objectif 12 possède une résolution optique de  $1\text{ }\mu\text{m}$  permettant de focaliser une  
15 image du diaphragme à la surface des pastilles sans aberration optique notable. Ces caractéristiques sont importantes pour obtenir une focalisation du faisceau laser sur un diamètre de  $3\text{ }\mu\text{m}$ . Cette résolution spatiale de la sonde analytique est nécessaire pour  
20 décrire quantitativement des objets d'une taille de  $10\text{ }\mu\text{m}$ .

Ce type d'optique, associé à la longueur d'onde d'ablation de  $266\text{ nm}$  et à une irradianc  
minimale de  $10\text{ GW/cm}^2$ , est la solution technique qui  
25 permet l'ablation contrôlée et localisée de matériaux frittés.

L'objectif 12 est supporté par un bâti de microscope non représenté. Cet objectif de focalisation  
12, associé au diaphragme 8 qui est placé au point  
30 focal de l'ensemble optique 10-objectif 12, permet

d'obtenir des cratères d'ablation dont le diamètre peut être aussi petit que 1  $\mu\text{m}$  voire moins.

La position de la pastille 2 au point focal du faisceau laser est contrôlée par visualisation, à  
5 travers le miroir 26, de la surface de cette pastille 2 au moyen d'une caméra CCD 32 associée à un écran d'affichage 34 et disposée au dessus du miroir diélectrique 26 qui est traité à la longueur d'onde du laser.

10 Le plan de mise au point de la caméra CCD coïncide avec le plan de focalisation du faisceau laser.

La lentille 36, disposée entre le miroir 26 et la caméra 32, sert à réaliser l'image de la surface  
15 de l'échantillon sur la caméra 32.

Cette caméra 32 permet de sélectionner la zone à analyser et de placer la surface de l'échantillon sur le plan de l'image du diaphragme 8 formée par l'objectif 12.

20 La pastille à analyser 2 est positionnée au micromètre près sur la platine de micro-déplacement motorisée suivant les deux axes perpendiculaires X et Y.

Le déplacement dans le plan XY permet de  
25 choisir la zone à cartographier et de réaliser la cartographie de la pastille.

Après chaque impulsion laser, la platine est déplacée automatiquement d'une distance prédéfinie (pas de la mesure). Selon le pas choisi, les impacts  
30 laser sont jointifs (déplacement égal au diamètre du cratère d'ablation) ou non jointifs.



Le déplacement de la platine peut être piloté au moyen d'une manette de commande de positionnement (non représentée) ou directement par un logiciel de commande contenu dans l'ordinateur 20.

5 La fréquence de déplacement de la platine entre deux points de mesure est supérieure ou égale à 15 hertz. Cette fréquence de déplacement est l'une des caractéristiques importantes du dispositif de la figure 1 car elle permet de réaliser un contrôle du procédé de  
10 fabrication des pastilles MOX avec un nombre suffisant d'échantillons.

L'émission optique du plasma 28 est collectée par la fibre optique 14 dont une extrémité est maintenue par des moyens non représentés et placée  
15 à proximité de la zone de formation du plasma 28 qui est produit par interaction du faisceau laser avec la pastille 2. L'autre extrémité de la fibre optique est reliée à l'entrée du spectromètre optique 16.

La résolution de ce spectromètre 16 est  
20 grande : la largeur à mi-hauteur (« full width at half maximum ») des pics qu'il fournit est supérieure à 0,05 nm. Une telle résolution est nécessaire pour l'analyse des spectres d'émission du plutonium et de l'uranium car ces spectres contiennent un grand nombre  
25 de raies.

La collection de la lumière au moyen d'une fibre optique permet de travailler de façon déportée et évite à l'utilisateur du dispositif d'être en permanence à proximité de la zone où sont manipulés les  
30 échantillons radioactifs. Ce mode de collection

contribue à la sécurité de la technique d'analyse des pastilles MOX conforme à l'invention.

Le spectromètre 16 est couplé au système de détection 18 qui est composé d'une caméra CCD équipée d'un intensificateur. La gamme spectrale accessible avec ce système de détection 18 va de 190 nm à 800 nm. La fenêtre spectrale de mesure vaut une dizaine de nanomètres.

Un générateur d'impulsions 19 permet de déclencher la porte d'intensification de la caméra du système 18 avec un délai choisi par rapport aux impulsions laser.

Le laser 6, la platine de micro-déplacement 4, le spectromètre 16 et le système de détection 18 sont commandés à l'aide de l'ordinateur 20 qui est muni d'un logiciel de commande approprié.

La séquence de mesure utilisée est déterminante pour obtenir les performances attendues. Le système de détection 18 réalise la mesure seulement pendant un intervalle de temps de mesure déterminé après chaque impulsion émise par le laser (pour des raisons de résolution temporelle). Le choix de cet intervalle de mesure est déterminant pour l'application considérée ici (analyse de pastilles de combustible MOX).

Au début de l'interaction laser-matière, il y a création d'un plasma (étincelle) très lumineux dont le signal optique n'est pas exploitable. Après la fin de cette émission de rayonnement de corps noir, continu en longueur d'onde, la mesure de l'émission optique des éléments devient exploitable.

Les cartographies des pastilles MOX sont réalisées avec une résolution spatiale de 3  $\mu\text{m}$  et obtenues avec un intervalle ou « porte » de mesure de 100 ns à 1  $\mu\text{s}$ , cette « porte » étant ouverte de 10 ns à 500 ns après l'émission d'une impulsion laser.

Après détection de l'émission due à l'impact de cette impulsion laser sur la pastille 2, l'ordinateur 20 envoie un ordre de déplacement à la platine 4. Une fois ce déplacement effectué, une nouvelle séquence de mesure est lancée.

Le logiciel dont est muni l'ordinateur 20 permet de sélectionner la longueur d'onde médiane du spectre à enregistrer et de choisir la dimension de la surface à analyser ainsi que le pas de mesure.

A chaque tir laser, ce logiciel enregistre le spectre sur une plage spectrale d'environ 10 nm. Les raies d'émission optique qui sont caractéristiques de l'uranium et du plutonium sont alors exploitées.

Des moyens comprenant un conduit 38 sont prévus pour projeter un jet d'un gaz tel que l'argon vers la surface de la pastille analysée 2 pour augmenter le signal d'émission optique du plasma.

A ce sujet, on se reportera au document [1] mentionné plus haut.

Cela permet de multiplier l'intensité des raies d'émission optique par un coefficient supérieur ou égal à 10 (2,5 à 3 dans le cas de macroplasma - voir document [1]) par rapport à la spectrométrie optique en atmosphère naturelle, sans jet d'argon.

On précise qu'un étalonnage est effectué afin d'établir, pour les éléments chimiques des

pastilles analysées, la relation entre l'intensité du signal d'émission et la concentration de ces éléments dans les pastilles. Le contrôle de cet étalonnage est réalisé une fois par jour afin d'assurer la justesse  
5 des mesures effectuées.

Pour cet étalonnage, on utilise des échantillons de référence de pastilles MOX frittées. Ces échantillons sont élaborés par mélange de poudres d'oxydes, selon un procédé de fabrication qui conduit à  
10 l'obtention d'échantillons de référence suffisamment homogènes.

L'étalonnage est effectué en réalisant une centaine de mesures au moyen d'impulsions laser successives, réparties aléatoirement à la surface des  
15 échantillons de référence.

La dispersion des mesures est de l'ordre de la dispersion de la technique utilisée, c'est-à-dire d'environ 4% à 5%.

Le logiciel d'exploitation des spectres  
20 détermine la valeur des intensités brutes et nettes des raies d'émission sélectionnées dans la plage spectrale de mesure.

Les courbes d'étalonnage sont établies avec les valeurs des intensités des raies d'émission de  
25 chaque élément chimique ou avec les rapports d'intensité des raies d'émission des deux éléments (Pu et U) contenus dans les pastilles.

Pour chaque impact laser, les valeurs d'intensité des raies (ou les rapports de raies) sont  
30 transformées en concentrations absolues à partir des courbes d'étalonnage.

La distribution en concentration de chaque élément chimique à la surface de la pastille est convertie en une image en couleurs par un logiciel de traitement d'image.

5                    Chaque gamme de concentration est représentée par une couleur.

Les cartographies élémentaires de pastilles d'oxydes mixtes  $\text{PuO}_2/\text{UO}_2$  sont réalisées au moyen d'un dispositif conforme à l'invention, ce dispositif étant  
10 adapté à la manipulation de radioéléments.

L'objectif de focalisation 12 et la platine de micro-déplacement 4 sont alors placés dans une enceinte de confinement, par exemple une boîte à gants.

La figure 2 est une vue schématique d'un  
15 tel dispositif permettant la réalisation de cartographies élémentaires de pastilles mixtes  $\text{PuO}_2/\text{UO}_2$ .

On y retrouve les composants précédemment décrits en faisant référence à la figure 1. En outre, le dispositif représenté sur cette figure 2 comprend :

- 20       - une première enceinte de confinement 40 dans laquelle sont introduites les pastilles que l'on veut analyser, et
- une deuxième enceinte de confinement 42 reliée à la première enceinte 40 par un sas 44 qui permet de  
25 faire passer, de l'enceinte 40 à l'enceinte 42, une pastille que l'on veut analyser.

La deuxième enceinte 42 contient l'objectif de focalisation 12 et la platine de micro-déplacement 4.

Chaque pastille est remplacée dans l'enceinte 40 après avoir été mesurée avec le dispositif.

On voit aussi, sur la figure 2, des canalisations 46 et 48 reliant le laser 6 et la caméra 32 à la deuxième enceinte 42.

La canalisation 46 contient le diaphragme 8 et l'optique 10 et la canalisation 48 contient le miroir 26 et la lentille 36.

Une paroi étanche de confinement 50, s'appuyant sur le pourtour de l'objectif 12, isole l'intérieur de l'enceinte 42 de ces canalisations 46 et 48, tout en laissant passer le faisceau laser comme on le voit sur la figure 2.

L'invention n'est pas limitée au contrôle de pastilles de combustible MOX. Elle s'applique à l'analyse élémentaire de tout échantillon ou objet dont on veut connaître les éléments constitutifs jusqu'à des résolutions de taille d'impact de 1  $\mu\text{m}$ .

A titre purement indicatif et nullement limitatif :

- l'ouverture du diaphragme est circulaire et a un diamètre de 250  $\mu\text{m}$ ,
- l'optique 10 a une distance focale de 1000 mm,
- l'objectif de microscope 12 a une ouverture numérique voisine de 250 et son grandissement est déterminé en fonction du diamètre recherché pour les points d'impact.

## REVENDICATIONS

1. Dispositif d'analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique sur plasma produit par laser, ce dispositif étant caractérisé en ce qu'il
- 5 comprend :
- une source laser pulsée (6),
  - un diaphragme (8) apte à sélectionner une partie du faisceau laser émis par la source, et éventuellement à délimiter la forme de l'impact du faisceau laser
  - 10 sur un objet à analyser (2), ce faisceau laser n'étant pas focalisé dans le plan du diaphragme,
  - des premiers moyens optiques (10) aptes à projeter à l'infini l'image du diaphragme,
  - des deuxièmes moyens optiques (12) aptes à recevoir
  - 15 l'image du diaphragme projetée à l'infini par les premiers moyens optiques et à la focaliser sur l'objet à analyser de façon à produire un plasma (28)
  - ~~sur la surface de cet objet, l'ensemble formé par le~~
  - 20 diaphragme et les premiers et deuxièmes moyens optiques satisfaisant en outre aux conditions suivantes :
- ♦ l'image du diaphragme focalisée sur l'objet atteint la dimension voulue sur cet objet, cette dimension correspondant à la résolution
  - 25 spatiale recherchée,
  - ♦ le point focal du faisceau laser, après traversée du diaphragme et des premiers et deuxièmes moyens optiques, est en dehors du plan image du diaphragme,
  - 30 - des moyens (16, 18) d'analyse d'un spectre du rayonnement lumineux émis par le plasma, et

- des moyens (20) de détermination, à partir de cette analyse de spectre, de la composition élémentaire de l'objet.

2. Dispositif selon la revendication 1,  
5 dans lequel les deuxièmes moyens optiques (12) ont une ouverture numérique environ égale ou supérieure à 0,1.

3. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel la taille de l'impact du faisceau laser sur l'objet est supérieure  
10 ou égale à 1  $\mu\text{m}$ .

4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la fréquence de déplacement de l'objet (2), entre deux impulsions laser de la source (6), est supérieure ou égale à 15 Hz.

5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la source (6) est apte à émettre une lumière ultraviolette.

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la variation relative d'énergie d'une impulsion laser à une autre n'excède  
20 pas 5%.

7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le diaphragme (8) comporte une ouverture circulaire apte à sélectionner  
25 la partie centrale du faisceau laser issu de la source laser, les premiers moyens optiques sont des moyens optiques réfractifs, et les deuxièmes moyens optiques sont des moyens optiques réfractifs comprenant un objectif de microscope (12).

8. Dispositif selon la revendication 7,  
30 dans lequel les premiers et deuxièmes moyens optiques



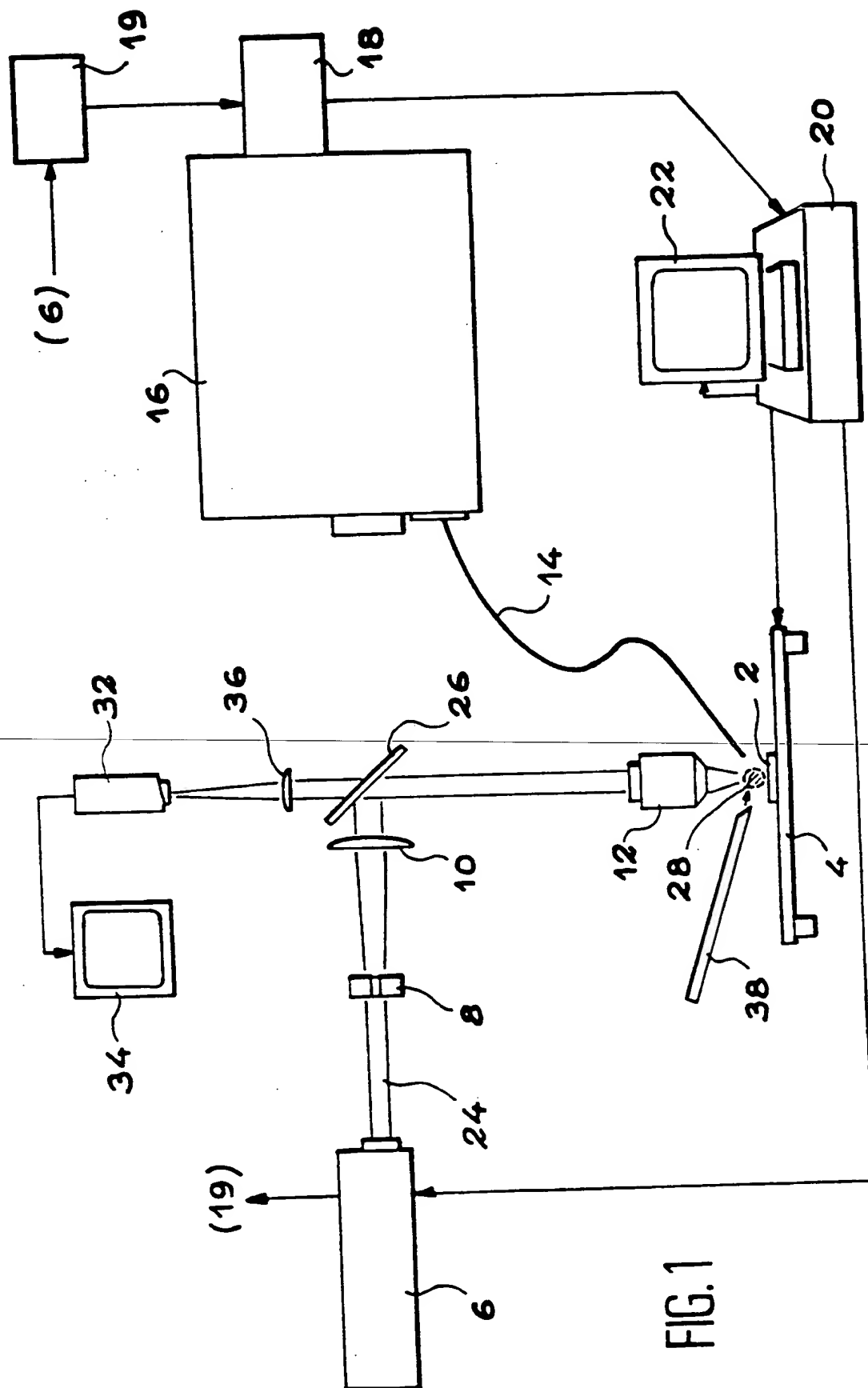
(10, 12) sont traités anti-reflet à la longueur d'onde de la lumière émise par la source laser (6).

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant en outre des moyens  
5 (38) de soufflage d'un jet de gaz sur l'objet (2).

10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant en outre :

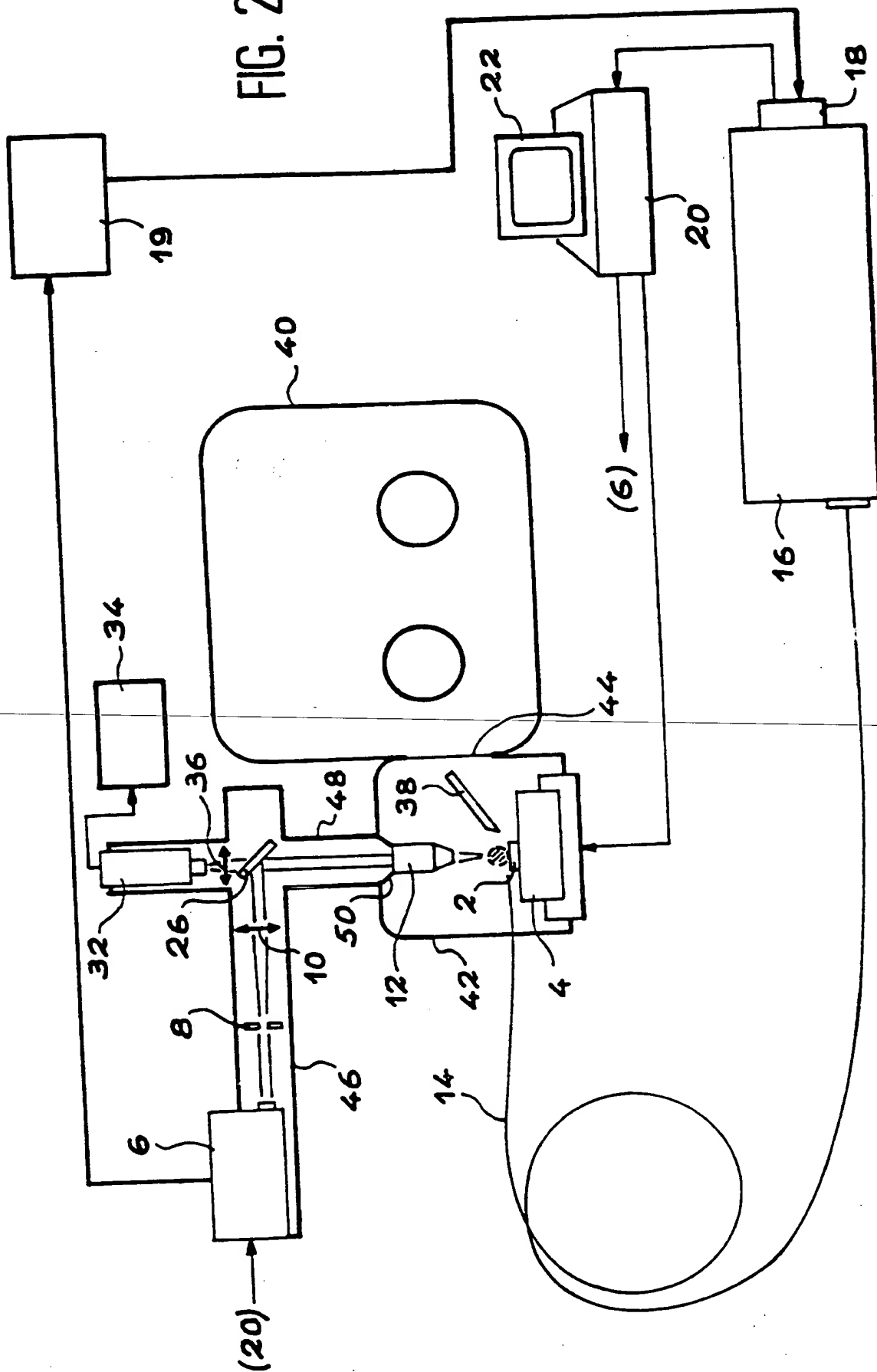
- 10 - des moyens (32) d'observation de l'objet, permettant de disposer l'objet dans le plan image du diaphragme et
  - 15 - un miroir (26) réfléchissant à la longueur d'onde de la source laser et transparent aux autres longueurs d'onde, ce miroir étant disposé sur le trajet de la lumière entre les premiers et deuxièmes moyens optiques, et prévu pour réfléchir vers ces deuxièmes  
moyens optiques la quasi-totalité du faisceau laser et transmettre aux moyens d'observation une image de  
l'objet.
-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIG. 2



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G01N21/71

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CREMERS D A ET AL: "REMOTE ELEMENTAL ANALYSIS BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY USING A FIBER-OPTIC CABLE" APPLIED SPECTROSCOPY, US, THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY, BALTIMORE, vol. 49, no. 6, 1 June 1995 (1995-06-01), pages 857-860, XP000508973 ISSN: 0003-7028 page 857, right-hand column, paragraph 3 -page 858, left-hand column, last paragraph; figure 1	1-3, 7, 8
	---	
	---/---	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 2001

Date of mailing of the international search report

16/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheu, M

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARQUARDT B J ET AL: "NOVEL PROBE FOR LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY AND RAMAN MEASUREMENTS USING AN IMAGING OPTICAL FIBER" APPLIED SPECTROSCOPY,US,THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY. BALTIMORE, vol. 52, no. 9, 1 September 1998 (1998-09-01), pages 1148-1153, XP000779125 ISSN: 0003-7028 figure 2	1,2,7
A	M.BERNDT ET AL.: "Mikro-Emissionsspektralanalyse mit Festkörper-Laser" JENAER JAHRBUCH, 1965, pages 45-48, XP002142969 figure 1	1
A	US 5 583 634 A (ANDRE NADINE ET AL) 10 December 1996 (1996-12-10) the whole document	1,3,5,9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/FR 00/03056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5583634 A	10-12-1996	FR 2712697 A	24-05-1995
		EP 0654663 A	24-05-1995
		JP 7198610 A	01-08-1995

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/03056

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 G01N21/71

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-------------	--	-------------------------------

A

CREMERS D A ET AL: "REMOTE ELEMENTAL ANALYSIS BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY USING A FIBER-OPTIC CABLE" APPLIED SPECTROSCOPY, US, THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY, BALTIMORE, vol. 49, no. 6, 1 juin 1995 (1995-06-01), pages 857-860, XP000508973  
ISSN: 0003-7028  
page 857, colonne de droite, alinéa 3  
-page 858, colonne de gauche, dernier alinéa; figure 1

1-3,7,8

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 février 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/02/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Scheu, M

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	MARQUARDT B J ET AL: "NOVEL PROBE FOR LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY AND RAMAN MEASUREMENTS USING AN IMAGING OPTICAL FIBER" APPLIED SPECTROSCOPY, US, THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY. BALTIMORE, vol. 52, no. 9, 1 septembre 1998 (1998-09-01). pages 1148-1153, XP000779125 ISSN: 0003-7028 figure 2	1,2,7
A	M. BERNDT ET AL.: "Mikro-Emissionsspektralanalyse mit Festkörper-Laser" JENAER JAHRBUCH, 1965, pages 45-48, XP002142969 figure 1	1
A	US 5 583 634 A (ANDRE NADINE ET AL) 10 décembre 1996 (1996-12-10) le document en entier	1,3,5,9

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux ...ambres de familles de brevets

**Pravda**

**ternationale No**

PCT/FR 00/03056

Document brevet cité au rapport d recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5583634 A	10-12-1996	FR 2712697 A	24-05-1995
		EP 0654663 A	24-05-1995
		JP 7198610 A	01-08-1995

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 582521  
FR 9913717

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	CREMERS D A ET AL: "REMOTE ELEMENTAL ANALYSIS BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY USING A FIBER-OPTIC CABLE" APPLIED SPECTROSCOPY,US,THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY. BALTIMORE, vol. 49, no. 6, 1 juin 1995 (1995-06-01), pages 857-860, XP000508973 ISSN: 0003-7028 * page 857, colonne de droite, alinéa 3 - page 858, colonne de gauche, dernier alinéa; figure 1 *	1-3,7,8	G01N21/71 G01J3/443
A	MARQUARDT B J ET AL: "NOVEL PROBE FOR LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY AND RAMAN MEASUREMENTS USING AN IMAGING OPTICAL FIBER" APPLIED SPECTROSCOPY,US,THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY. BALTIMORE, vol. 52, no. 9, 1 septembre 1998 (1998-09-01), pages 1148-1153, XP000779125 ISSN: 0003-7028 * figure 2 *	1,2,7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) G01N
A	M.BERNDT ET AL.: "Mikro-Emissionsspektralanalyse mit Festkörper-Laser" JENAER JAHRBUCH, 1965, pages 45-48, XP002142969 * figure 1 *	1	
A	US 5 583 634 A (ANDRE NADINE ET AL) 10 décembre 1996 (1996-12-10) * le document en entier *	1,3,5,9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 juillet 2000		Scheu, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 9913717 FA 582521

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets,  
ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5583634 A	10-12-1996	FR 2712697 A	24-05-1995
		EP 0654663 A	24-05-1995
		JP 7198610 A	01-08-1995
-----			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE  
LA RECHERCHE INTERNATIONALE

## PCT

Destinataire <b>BREVATOME</b> A l'att. de LEHU, Jean 3, rue Docteur Lancereaux F-75008 Paris FRANCE	<div style="border: 2px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <b>BREVATOME</b> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 5px auto;"> <b>19 FEV. 2001</b> </div> <div style="font-size: small; text-align: center;">                         3, rue du Docteur Lancereaux                          7 5 0 0 8 P A R I S                     </div>
--	---

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU  
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
OU DE LA DECLARATION

(règle 44.1 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>B13409.3 PV</b>	Date d'expédition <i>(jour/mois/année)</i> <b>16/02/2001</b>
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/03056</b>	Date du dépôt international <i>(jour/mois/année)</i> <b>02/11/2000</b>
Déposant <b>COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et al.</b>	

1. ☒ Il est notifié au déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.  

**Dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 :**  
 Le déposant peut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):  
  

<b>Quand?</b>	Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes figurant sur la feuille d'accompagnement.
<b>Où?</b>	Directement auprès du Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse n° de télécopieur: (41-22)740.14.35
  
2. ☐ Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue à l'article 17.2(a), est transmise ci-joint.
  
3. ☐ En ce qui concerne la réserve pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié au déposant que
 

☐ la réserve ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête du déposant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices désignés.  
  
☐ la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.
  
4. **Mesure(s) consécutive(s) :** Il est rappelé au déposant ce qui suit:  
 Peu après l'expiration d'un délai de **18 mois** à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le Bureau international. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international une déclaration de retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles 90bis.1 et 90bis.3, respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale.  
  
 Dans un délai de **19 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire international s'il souhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité (ou même au-delà dans certains offices).  
  
 Dans un délai de **20 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture de la phase nationale auprès de tous les offices désignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire international ou dans une élection ultérieure avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou qui ne pouvaient pas être élus parce qu'ils ne sont pas liés par le chapitre II.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  <div style="text-align: center;"> </div> Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-size: large;"> <b>Marie-Françoise Provot</b> </div>
--	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220

Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces dernières qui priment. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

### INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou a une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains Etats.

#### Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiées que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la demande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

#### Quand?

Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

#### Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

#### Comment?

Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renuméroter les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

#### Quels documents doivent/puvent accompagner les modifications?

##### Lettre (instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande internationale est l'anglais, la lettre doit être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220 (suite)

La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque revendication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle;
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

Les exemples suivants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:

1. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51]:  
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
2. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11]:  
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11."
3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]:  
"Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées." ou  
"Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]:  
"Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 18 et 19 supprimées; revendications 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

### "Déclaration selon l'article 19.1)" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces dernières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

Elle doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)".

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce dernier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

### Conséquence du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée

Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

### Conséquence au regard de la traduction de la demande internationale lors de l'ouverture de la phase nationale

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>B13409.3 PV</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/ 03056</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>02/11/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>03/11/1999</b>
Déposant <b>COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

**1. Base du rapport**

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration

b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☒ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1  
☐ Aucune des figures n'est à publier.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 G01N21/71

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CREMERS D A ET AL: "REMOTE ELEMENTAL ANALYSIS BY LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY USING A FIBER-OPTIC CABLE" APPLIED SPECTROSCOPY, US, THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY, BALTIMORE, vol. 49, no. 6, 1 juin 1995 (1995-06-01), pages 857-860, XP000508973 ISSN: 0003-7028 page 857, colonne de droite, alinéa 3 -page 858, colonne de gauche, dernier alinéa; figure 1 --- -/--	1-3, 7, 8



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 février 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/02/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Scheu, M

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>MARQUARDT B J ET AL: "NOVEL PROBE FOR LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY AND RAMAN MEASUREMENTS USING AN IMAGING OPTICAL FIBER"  APPLIED SPECTROSCOPY, US, THE SOCIETY FOR APPLIED SPECTROSCOPY. BALTIMORE,  vol. 52, no. 9,  1 septembre 1998 (1998-09-01), pages  1148-1153, XP000779125  ISSN: 0003-7028  figure 2</p>	1,2,7
A	<p>M. BERNDT ET AL.:  "Mikro-Emissionsspektralanalyse mit Festkörper-Laser"  JENAER JAHRBUCH,  1965, pages 45-48, XP002142969  figure 1</p>	1
A	<p>US 5 583 634 A (ANDRE NADINE ET AL)  10 décembre 1996 (1996-12-10)  le document en entier</p>	1,3,5,9

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

### Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 00/03056

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**